

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-166535

(43)Date of publication of application : 23.06.1998

(51)Int.Cl.

B32B 27/36

C08L 67/02

// C08G 63/66

(21)Application number : 08-336772

(71)Applicant : TEIJIN LTD

(22)Date of filing : 17.12.1996

(72)Inventor : UCHIDA SHUNICHI
ONO MITSUMASA
SUZUKI KENJI**(54) POLYESTER FILM****(57)Abstract:**

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a packaging material having heat sealability by providing excellent flavorfulness and chemicals resistance and suitably following up a shape of its content.

SOLUTION: The polyester film comprises a heat sealing layer made of polyethylenenaphthalenedicarboxylate resin having heat sealability, and a polyester elastomer layer made of polyetherester block copolymer having tetramethylenenaphthalenedicarboxylate unit as a hard segment and polyoxytetramethyleneglycol component as a soft segment in such a manner that content of the polyoxytetramethyleneglycol component is 50 to 80wt.%, and light ray permeability of 350nm is 60% or less.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-166535

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月23日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	P I
B 3 2 B 27/36		B 3 2 B 27/36
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02
〃 C 0 8 G 63/06		C 0 8 G 63/06

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号	特願平3-836772	(71) 出願人	000003001 帯人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22) 出願日	平成8年(1996)12月17日	(72) 発明者	内田 俊一 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帯 人株式会社相模原研究センター内
		(72) 発明者	小野 光正 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帯 人株式会社相模原研究センター内
		(72) 発明者	鈴木 賢司 神奈川県相模原市小山3丁目37番19号 帯 人株式会社相模原研究センター内
		(74) 代理人	弁理士 前田 純博

(54) 【発明の名称】 ポリエステルフィルム

(57) 【要約】

【課題】 フレーバー性、耐薬品性に優れ、内容物の形状に好適に追随することができ、かつヒートシール性を備えた包装材料を提供すること。

【解決手段】 ヒートシール性を有するポリエチレンナフタレンジカルボン酸樹脂からなるヒートシール層と、テトラメチレンナフタレンジカルボキシレート単位をハードセグメントとしポリオキシテトラメチレングリコール成分をソフトセグメントとしかつポリマー全量でのポリオキシテトラメチレングリコール成分の含有率が50～80重量%であるポリエーテルエステルブロック共重合体からなるポリエステルエラストマー層とを含んでなり、350nmでの光透過率が60%以下であるポリエステルフィルム。

(2)

特開平10-166535

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒートシール性を有するポリエチレンフタレンジカルボキシシレート樹脂からなるヒートシール層と、エチレンフタレンジカルボキシシレート単位又はテトラメチレンフタレンジカルボキシシレート単位をハードセグメントとしポリオキシテトラメチレングリコール成分をソフトセグメントとしかつポリマー全量でのポリオキシテトラメチレングリコール成分の含有率が50～80重量%であるポリエステルエラストマー共重合体からなるポリエステルエラストマー層とを含んでなり、350nmでの光透過率が60%以下であるポリエステルフィルム。

【請求項2】 ポリエステルエラストマー層の破断伸び度が300～1000%である請求項1に記載のポリエステルフィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はフレーバー性、耐熱性（熱外線吸収性）等の優れた包装材料用ポリエステルフィルムに関する。

【0002】

【従来の技術】従来、食品やその他の物品を包装する包装材料としてはプラスチックフィルムを主体とする積層材料からなる包装材料が使用されており、通常はヒートシール性のある樹脂層をヒートシール層として備え、この層をヒートシールすることにより袋状等の形状に成形して使用している。

【0003】ポリエステル系樹脂は他の樹脂に比べ優れた樹脂であり、中でもポリエチレンフタレンジカルボキシシレート樹脂は他のポリエステル樹脂、例えばポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートに比べ、ガスバリア性、耐熱性、機械的強度、フレーバー性に優れた材料であることが知られている。

【0004】ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシシレート樹脂からなるヒートシール層を有する包装材料（特開平8-156208号公報）はすでに提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】上記の技術においてポリエチレンフタレンジカルボキシシレートフィルムは二軸延伸されて用いられているが、このような二軸延伸ポリエステルフィルムはフィルムを構成する高分子鎖が歪み結晶化しており、ヒートシール性がない点で包装材料としては適切ではない。

【0006】包装材料はヒートシールにより製袋等がなされて使用されることが好ましいが、ヒートシール性のないフィルムを使用した場合にはシール面にヒートシール性の樹脂をラミネートする必要がある。しかしヒートシール性の樹脂をラミネートしてしまつたのでは、ポリ

2

性、低吸着性の効果が発揮できなくなってしまう。

【0007】その上、シール層の支持体となる層は包装材料として用いる際にはある程度以上に内容物の形状に追随できる必要がある。従来のポリエチレンテレフタレートフィルムやポリエチレンフタレンジカルボキシシレートフィルムではこしが強すぎ内容物への追随には不十分であった。

【0008】また、内容物の直接触れるシール層としてポリエチレンフタレンジカルボキシシレート系樹脂よりなるヒートシール層を有するフィルムであってもヒートシール層の支持体である外層がポリエチレンテレフタレートよりなるフィルムであると耐熱性が不十分で包装材料としての機能が長期間保持できなかったり、外層のポリエチレンテレフタレートに香氣成分や微量の薬効成分が吸着してしまうため内容物の品質保持の面で問題がある。

【0009】本発明はフレーバー性、耐薬品性に優れ、内容物の形状に好適に追随することができ、かつヒートシール機能を備えた包装材料を提供することを課題とする。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明はヒートシール性を有するポリエチレンフタレンジカルボキシシレート樹脂からなるヒートシール層と、エチレンフタレンジカルボキシシレート単位又はテトラメチレンフタレンジカルボキシシレート単位をハードセグメントとしポリオキシテトラメチレングリコール成分をソフトセグメントとしかつポリマー全量でのポリオキシテトラメチレングリコール成分の含有率が50～80重量%であるポリエステルエラストマー共重合体からなるポリエステルエラストマー層とを含んでなり、350nmでの光透過率が60%以下であるポリエステルフィルムである。

【0011】ヒートシール層に用いられるポリエチレンフタレンジカルボキシシレート樹脂は下記の前記のいずれかから選ばれたフィルムの状態で1000g/15mm幅以上のヒートシール強度を有することが好ましい。

①溶融押出し成形後の結晶化度が40%以下であるホモポリエステル

②コポリエステル

③上記のまたは②のいずれかに該当するポリエステル系樹脂の2以上を混合した混合樹脂

【0012】上記樹脂のよりなるヒートシール層をより具体的に説明すれば、酸成分がフタレンジカルボキシ、グリコール成分がエチレングリコールであるホモポリエステルを溶融押出し後、直ちに10～30℃に冷却されたロール上に製造して得られる無延伸フィルムである。このフィルムは結晶化度が40%以下であり、このような結晶化度のポリエチレンフタレンジカルボキシシレートフィルムは袋を形成するのに必要な1000g

(3)

特開平10-166535

3

本発明はこのフィルムをヒートシール層として使用するものである。なお、上記ナフタレンジカルボン酸としては、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、2, 7-ナフタレンジカルボン酸等が知られており、これらのいずれもが使用できるが、2, 6-ナフタレンジカルボン酸を使用することが望ましい。

【0013】また、上記樹脂のより具体的に説明すれば、ポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを構成する酸成分およびグリコール成分のうち少なくとも一方の成分の一部を、他の成分で置換した共重合ポリエステルであり、その置換成分としては以下のものが例示できる。

【0014】酸成分

マイレン酸、無水マイレン酸、コハク酸、アジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン酸等の脂肪族ジカルボン酸；1, 4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂環族ジカルボン酸；フタル酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニル-4, 4'-ジカルボン酸、3-スルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸

【0015】グリコール成分

1, 4-ブタンジオール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、トリエチレングリコール、1, 3-ブチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1, 5-ヘンタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、ポリメチレングリコール等の脂肪族ジオール；1, 4-シクロヘキシルグリコール、1, 4-シクロヘキサジメタノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等、水素化ビスフェノールAと、エチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物等の脂環族ジオール；レゾルシノール、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン等、ビスフェノールAとエチレンオキサイドやプロピレンオキサイド等のアルキレンオキサイドとの付加物、例えば、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシエトキシフェニル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン、2, 2'-ビス(4-ヒドロキシシクロヘキシル)プロパン等の芳香族ジオール。なお、これらの各成分は2種類以上を混合して使用してもよい。

【0016】また、主たる成分として用いられるナフタレンジカルボン酸は、例えば、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、1, 4-ナフタレンジカルボン酸、2, 5-

4

ン酸であるが、置換種が使用されていても構わない。好ましくは2, 6-ナフタレンジカルボン酸である。また、酸成分およびグリコール成分の一部はヒドロキシカルボン酸で置換されてもよい。ヒドロキシカルボン酸としては、グリコール酸、オキシプロピオン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸；ヒドロキシアニソ酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸が例示され、少なくとも一種以上使用できる。この樹脂の上記樹脂と同様に、押し出し製法によりフィルムとすることができる。そして、本発明ではこれらの樹脂からなるフィルムのうち1000g/15mm幅以上のヒートシール強度を有するフィルムを使用する。

【0017】上記樹脂の及び樹脂は複数を混合して使用することができる。この場合であっても、上記樹脂のと同様に1000g/15mm幅以上のヒートシール性のある樹脂であることが必要である。

【0018】ポリエステルエラストマー層は、エチレンナフタレンジカルボキシレート単位又はナフタレンジカルボキシレート単位をハードセグメントとし、ポリオキシテトラメチレングリコール成分をソフトセグメントとするポリエーテルエステルブロック共重合体であってゴム弾性特性を有し、熱可塑性ポリエステルエラストマーの一種である。

【0019】前記ポリエーテルエステルブロック共重合体において、ポリオキシテトラメチレングリコール成分の含有量はポリマー全量の50～80重量％である必要があり、そして該ポリオキシテトラメチレングリコール成分の分子量は400～4000、特に800～3500であることが好ましい。この含有率が80重量％を超えると、柔軟で弾性的性質の優れたフィルムが得られるものの、ブロック共重合体の熔点が低くなりすぎるため、乾燥処理、湿熱処理時の弾性性能が急激に低下して耐久性の劣る柔軟弾性フィルムとなり、他方50重量％未満では、永久歪みが大きく、弾性的性質に劣るフィルムとなり、好ましくない。

【0020】そして、この分子量が400未満では、得られるポリエーテルエステルブロック共重合体のブロック性が低下するため弾性性能に劣り、またポリマー熔点が低くなり乾燥処理、湿熱処理に対する耐久性が不足し問題を生じることになるために好ましくない。他方、この分子量が4000を超える場合には、ポリマー製造時にポリオキシテトラメチレングリコールが相分離するためブロック共重合体となり硬く、ゴム弾性的性能が発現しなくなるため好ましくない。

【0021】かかるポリエーテルエステルブロック共重合体について、さらに詳述すると、ハードセグメントを構成するジカルボン酸成分の50モル％以上、好ましくは80モル％以上、さらに好ましくは90モル％以上がナフタレンジカルボン酸成分である。ハードセグメント

(4)

特開平10-166535

5

しくは80モル%以上、さらに好ましくは90モル%以上がエチレングリコール又はテトラメチレングリコール成分である。ソフトセグメントを構成する長鎖グリコール成分は好ましくは80重量%以上、さらに好ましくは90重量%以上が分子重4000~40000好ましくは6000~35000のポリオキシシタラメチレングリコールである長鎖グリコール成分である。本発明に用いられるポリエーテルエステルブロック共重合体は、かようなグリコール成分並びに短鎖グリコール成分及び長鎖グリコール成分の重合反応によって得られる共重合体であることが好ましい。

【0022】50モル%未満好ましくは20モル%未満さらに好ましくは10モル%未満の量で使用されるテトラメチレングリコール以外の成分としては、例えばテレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸、ビス(4-カルボキシフェニル)メタン、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸等の芳香族ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ドデカニ二酸等の脂肪族ジカルボン酸および、4-シクロヘキサンジカルボン酸等の脂肪族ジカルボン酸並びにこれらのエステル形成性誘導体が挙げられる。

【0023】また、50モル%未満好ましくは20モル%未満さらに好ましくは10モル%未満の量で共重合されるエチレングリコール又はテトラメチレングリコール以外の低分子重グリコール成分としては、例えば、3-プロパンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサジオール、ジエチレングリコールおよび、1,4-シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

【0024】また、20重量%未満好ましくは10モル%未満の量で共重合されるポリオキシシタラメチレングリコール以外の長鎖グリコール成分としては、例えばポリ(オキシエチレン)グリコール、ポリ(オキシプロピレン)グリコール等が挙げられる。ポリテトラメチレングリコールをはじめとする長鎖グリコールは単独重合体、または前記単重合体を構成する最近単位2個以上がランダムまたはブロック状に共重合したランダム共重合体またはブロック共重合体、または更に前記単重合体または共重合体の2種類以上が混合された混合重合体として使用できる。

【0025】前記ポリエーテルエステルブロック共重合体は好ましくは150~270℃の融点を有し、熔融状態の可能なポリマーである。そして、柔軟性、耐アルカリ性、耐塩素性、耐腐蝕性、耐熱性に優れる。

【0026】前記ポリエーテルエステルブロック共重合体には、さらに耐紫外線、耐熱性等の耐久性を向上させるために、酸化防止剤、紫外線吸収剤等を添加することが好ましい。かかる酸化防止剤としては、例えばヒンダードフェノール系化合物、ヒンダードアミン系化合物、硫黄原子含有エステル化合物等、また紫外線吸収剤と

6

ゾル系化合物、サリシレート系化合物等が挙げられる。

【0027】本発明のポリエステルフィルムには、適度の摩擦、作業性を与えるため不活性粒子を含有させるのが好ましく、該不活性粒子としては、例えば周期表第IIA、第IVB、第IVA、第IVBの元素を含有する微粒粒子(例えば、カオリン、アルミナ、酸化チタン、炭酸カルシウム、二酸化ケイ素など)、シリコーン樹脂、炭素ポリスチレン等のごとき耐熱性のよい高い高分子となる微粒子を挙げることができる。

【0028】不活性粒子は含有される場合にはヒートシール層、ポリエステルエラストマー層の一方の層に含有されてもよいし、両方の層に含有されてもよい。

【0029】ポリエステルエラストマー層は好ましくは300~1000%の破断伸度を示す。300%未満であると包装用途のフィルムとして、内味の形状に追随できず好ましくない。また1000%以上であるハンドリング性が悪く、しわが生じる等の加工性の問題が生じ好ましくない。

【0030】本発明のフィルムは350nmでの光線透過率は60%以下、好ましくは40%以下さらに好ましくは20%以下である。350nmでの光線透過率が60%以上であると耐光性が不十分であり、包装材料等に使用した場合長期保管が出来なくなるという問題が生じ好ましくない。

【0031】ヒートシール層とポリエステルエラストマー層は積層されて本発明のフィルムを構成するが積層の方法は任意である。ヒートシール層とポリエステルエラストマー層を別々に形成し、接着剤や接着性樹脂層を介在させて積層する方法、ポリエステルエラストマー層に直接ヒートシール層を押しラミネートして積層する方法、共押しにより積層フィルムを得る方法など公知の方法が採用できる。

【0032】ヒートシール層及びポリエステルエラストマー層は各々無配向(未延伸)でもよく一軸、二軸に延伸されていてもよい。

【0033】上述のようにして得られた本発明のフィルムは、ヒートシール層を内側にし公知の形状の袋状等に形成されて包装材料として使用される。また、紙や金属を含む場合は、ゲーベルカップ型やブロック型、あるいは円筒形や円錐形、角錐形といった形状の容器に成形することもできる。また、このフィルムはカップ状、トレイ状等の成形容器の開口部を封止する蓋材として使用できる。さらに、本発明のフィルムに真空成形等の方法により直接成形加工を施して包装用容器を作成することもできる。

【0034】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳述する。なお、実施例中「部」とあるのは、重量部を意味す

(5)

特開平 10-166535

7

8

は、下記の方法で測定した。

【0035】(1) 破断伸度
フィルムを試料幅 10mm、長さ 150mm に切り、チャック間 100mm にして、引張速度 10mm/分、チャート速度 500mm/分 でインストロンタイプ の万能

* 引張試験装置にて引っ張る。フィルムが破断した時点で
のフィルムの伸びより下記式にて算出する。

【0036】

【数 1】

(破断時点でのフィルムの長さ)

$$\text{破断伸度} = \frac{\text{(破断時点でのフィルムの長さ)}}{\text{(引張る前のフィルムの長さ)}} \times 100 (\%)$$

【0037】(2) 光透過率

日立製作所製スペクトロフォトメータ (spectrophotometer) 228A 型にて測定。

【0038】(3) シール強度

ヒートシール部の強度を JIS Z-1526 に準拠して測定。

【0039】(4) フレーバー性評価

内容量 500cc になるようにヒートシール層を内側にして袋を作成し、内にミネラルウォーターを入れ密封した。37℃で4ヵ月間保持した後、開封して香りの変化をそれぞれ 10 人に盲検査した。

○：香りの変化がないと 8 人以上の人が評価

△：香りの変化がないと 4～7 人の人が評価

×：香りの変化がないと 0～3 人の人が評価

【0040】(5) 結晶化度

JIS C-2151 に準拠して密度を求め算出。

【0041】(6) 耐熱性試験

サンシャインウエザーマーター (サンシャインカーボンアーク灯) にて、300hr 照射し伸度保持率 (初期伸度に対する照射後伸度) にて劣化度合いを評価した。劣化度合いの評価基準を下記に示す。

○：伸度保持率 40% 以上

×：伸度保持率 40% 未満

以下実施例、比較例にて得られたフィルムについてヒートシール強度、フレーバー性、耐熱性試験を行った。結果を表 1 に示す。

【0042】【実施例 1】2、6-ナフタレンジカルボン酸 (100mol%) を酸成分としエチレングリコール (100mol%) をジオール成分とするホモポリエステルからなる結晶化度 32% のヒートシール層 30μm と、ポリトラメチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレート をハードセグメントとしポリオキシトラメチレングリコールをソフトセグメントとするブロック共重合体でソフトセグメントの含有量が 60 重量% であるポリエーテルエステルブロック共重合体からなる 25μm の厚みのポリエステルエラストマー層とを脂肪族エステル系接着剤 (商品名タケラック A515 武田薬品工業 (株) 製) を接着剤として用いてドライマニエーション (塗布量 2.8g/m²) して得るフィルムを得た。

【0043】【実施例 2】2、6-ナフタレンジカルボ

ン酸 (90mol%) 及び 1、4-ナフタレンジカルボン酸 (10mol%) を酸成分とし、4-ブタンジオール (100mol%) をジオール成分とするコポリエステルからなる結晶化度 25% のヒートシール層 30μm と実施例 1 と同様のポリエステルエラストマー層とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。

【0044】【実施例 3】2、6-ナフタレンジカルボン酸 (70mol%) 及びアジピン酸 (30mol%) を酸成分としエチレングリコール (100mol%) をグリコール成分とするコポリエステルからなる結晶化度 8% のヒートシール層 30μm と実施例 1 と同様のポリエステルエラストマー層とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。

【0045】【比較例 1】実施例 1 に記載のヒートシール層と 2、6-ナフタレンジカルボン酸 (100mol%) を酸成分としエチレングリコール (100mol%) をグリコール成分とする二縮合ポリエチレン-2、6-ナフタレンジカルボキシレートフィルム層 25μm とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。

【0046】【比較例 2】実施例 1 と同様のヒートシール層とポリトラメチレンテトラレート をハードセグメントとしポリオキシトラメチレングリコールをソフトセグメントとするブロック共重合体でソフトセグメントの含有量が 60 重量% であるポリエーテルエステルブロック共重合体からなる 25μm の厚みのポリエステルエラストマー層とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。

【0047】【比較例 3】テトラフル酸 (60mol%)、アジピン酸 (30mol%) 及びグルタル酸 (10mol%) を酸成分としエチレングリコール (100mol%) をグリコール成分とするコポリエステルからなる結晶化度 18% のヒートシール層 30μm と実施例 1 と同様のポリエステルエラストマー層とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。

【0048】【比較例 4】メトフロインデキス 3g/10 分のヒートシール性 LDPE (低密度ポリエチレン) からなるヒートシール層 30μm と実施例 1 同様のポリエステルエラストマー層とを、実施例 1 と同様の方法で得られた。評価結果を表 1 に示す。

【0049】

【表 1】

(6)

特開平10-166535

9

10

	ポリエステルエラストマー層 の破断伸度 %	ヒートシール強度 kg/15mm	フレーバー性	耐油性
実施例 1	800	2.5	○	○
“ 2	800	3.2	○	○
“ 3	800	3.8	○	○
比較例 1	100	2.5	○	○
“ 2	900	2.5	△	×
“ 3	800	2.0	×	○
“ 4	800	2.5	×	○

【0050】上述の値早から明らかな様に本発明のポリエステルフィルムを用いたものは、いずれのテストにおいても優れた性能を示した。

【0051】

【発明の効果】本発明のポリエステルフィルムは耐油性、フレーバー性、耐薬品性に優れ、かつ内容物の形状に追随可能であり十分なヒートシール強度を得ることができ包装用フィルムとして特に優れる。

(6)

特開平10-166535

9

10

	ポリエステルエラストマー層 の破断伸度 %	ヒートシール強度 kg/1.5mm	フレーバー性	耐油性
実施例1	800	2.5	○	○
2	800	3.2	○	○
3	800	3.8	○	○
比較例1	100	2.5	○	○
2	900	2.5	△	×
3	800	2.0	×	○
4	800	2.5	×	○

【0050】上述の結果から明らかな様に本発明のポリエステルフィルムを用いたものは、いずれのテストにおいても優れた性能を示した。

【0051】

【発明の効果】本発明のポリエステルフィルムは耐油性、フレーバー性、耐薬品性に優れ、かつ内容物の形状に追従可能であり十分なヒートシール強度を得ることができ包装用フィルムとして特に優れる。